

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-089802

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

(21)Application number : 04-238450

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 07.09.1992

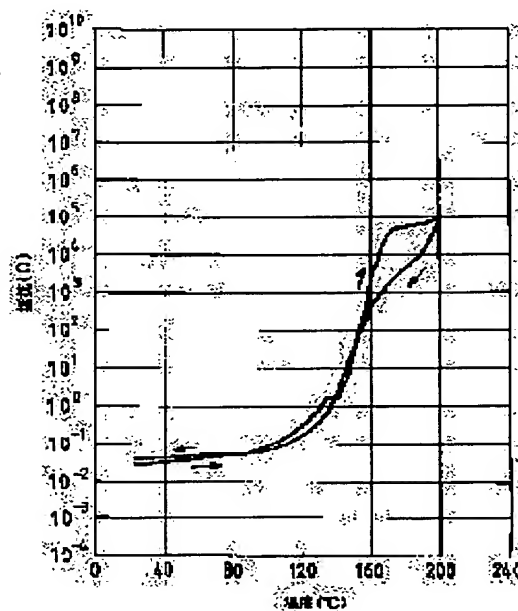
(72)Inventor : SHINKAI YASUKO  
NANBA NORIYOSHI  
SAKAI HIROSHI  
SUZUKI TAKERU

## (54) ORGANIC THERMISTOR OF POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an organic thermistor of positive temperature coefficient wherein manufacturing is easy, initial resistance value at a room temperature is small, rise of PTC characteristics is sharp, large change of resistance value is obtained, and improvement of various characteristics deterioration due to that conductive material is turned into metal powder having spiky protrusions is enabled.

**CONSTITUTION:** Thermosetting resin, metal powder having spiky protrusions, flaky metal powder, conductive whisker and auxiliary hardener are mixed. The obtained mixture is annealed at a temperature higher than the curing temperature of the thermosetting resin. By the effect of the metal powder having the spiky protrusions, initial resistance value at a room temperature is reduced, rise of PTC (positive temperature coefficient) characteristics is sharp, and large change of resistance value is obtained. By the effect of the flaky metal powder, initial resistance value is reduced. By the effect of the conductive whisker, flatness as far as a switching temperature is improved. By the effect of the auxiliary hardener, return characteristics of resistance value is improved. By the effect of annealing, the initial resistance value is stabilized, and resistance is lowered, so that NTC (negative temperature coefficient) phenomenon can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3219481

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the organic positive thermistor characterized by including the metal powder in which said conductive filler has the letter projection of a spike in the organic positive thermistor which comes to mix thermosetting resin and a conductive filler, and a flake-like metal powder.

[Claim 2] Said conductive filler is an organic positive thermistor according to claim 1 characterized by including a conductive whisker further.

[Claim 3] The organic positive thermistor according to claim 1 or 2 which uses said thermosetting resin as an epoxy resin, and is characterized by having the hardening adjuvant which consists of the alcohol or the amine of three or more organic functions of low molecular weight.

[Claim 4] The mixture of said thermosetting resin and conductive filler is an organic positive thermistor according to claim 1, 2, or 3 characterized by coming to anneal at temperature higher than the curing temperature of said thermosetting resin.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the organic positive thermistor which has the property, i.e., a PTC (Positive TemperatureCoefficient) property, that resistance increases rapidly in the temperature field of the time specification of a temperature up in more detail about an organic positive thermistor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the thing which made thermoplastics distribute metal powder and carbon black, and the thing which made thermosetting resin (for example, U.S. Pat. No. 3591526 specification etc.) distribute fibrous conductive material are known as an organic positive thermistor (for example, U.S. Pat. No. 4966729 specification etc.).

[0003] The outstanding resistance temperature characteristic which can apply such an organic positive thermistor to a thermometric element or an autogenous regulation mold heater is needed. That is, the standup of a PTC property presents a steep and big change in resistance, the initial resistance in a room temperature is small, there is surface smoothness to switching temperature further, there is no NTC phenomenon, and the return property of a good repeat is needed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the conventional organic positive thermistor, in the case of thermoplastics, bridge formation processing and nonflammable-ized processing were needed, since the distributed conductive matter was fibrous, in the case of thermosetting resin, dispersion in resistance was large, and it had the problem that it was difficult to lower initial resistance. Moreover, even if it made thermosetting resin distribute carbon black as a conductive filler well known from the former, the rate of a temperature change of resistance had the problem that it was small and there was almost no current cutoff function.

[0005] On the other hand, when the conductive matter is made into the metal powder which has the letter projection of a spike as an example of a comparison, a change in resistance steep [ the standup of a PTC property ] and big is obtained, but as shown in drawing 8 , there is no surface smoothness to switching temperature, and a NTC (Negative Temperature Coefficient) phenomenon is also produced, and the problem that the return property of a repeat gets worse further is produced. In addition, only nickel powder which has the letter projection of a spike as a conductive filler is used for drawing 8 . The weight ratio of base resin (Ciba-Geigy GY260) and a curing agent (Ciba-Geigy XNH1277B) was set to 100:80. Moreover, the weight ratio of resin and nickel powder (Type255 by the parakeet company) which has the letter projection of a spike made 100:80 and curing temperature conditions 120 degrees C and 5 hours.

[0006] For this reason, as shown in drawing 7 , when the organic positive thermistor which has the property shown in drawing 8 is applied to an overcurrent-protection component, as the flowing current shows this component to drawing 6 , it does not become square wave-like, and since the inclination for a wave tail to flag is shown, function sufficient as an overcurrent-protection component cannot be demonstrated.

[0007] Then, it is made in view of the above-mentioned situation, and manufacture is easy, the initial resistance in a room temperature is small, the standup of a PTC property presents a steep and big change in resistance, and this invention aims at offering the possible organic positive thermistor of aiming at an improvement of various property degradation resulting from moreover having made the conductive matter into the metal powder which has the letter projection of a spike.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the organic positive thermistor with which an organic positive thermistor according to claim 1 comes to mix thermosetting resin and a conductive filler in order to attain the above-mentioned purpose, said conductive filler is characterized by including the metal powder which has the letter projection of a spike, and a flake-like metal powder.

[0009] Moreover, an organic positive thermistor according to claim 2 is characterized by said conductive filler containing a conductive whisker further.

[0010] Moreover, an organic positive thermistor according to claim 3 uses said thermosetting resin as an epoxy resin, and is characterized by having the hardening adjuvant which consists of the alcohol or the amine of three or more organic functions of low molecular weight.

[0011] Moreover, it is characterized by an organic positive thermistor according to claim 4 coming to anneal the mixture of said thermosetting resin and conductive filler at temperature higher than the curing temperature of said thermosetting resin.

[0012]

[Function] An operation of the organic positive thermistor of the above-mentioned configuration is explained.

[0013] According to the organic positive thermistor according to claim 1, by the metal powders which have the letter projection of a spike, compared with the case where a true ball-like metal powder is mixed, tunnel current becomes easy to flow, conductivity becomes good, and the initial resistance in a room temperature becomes small. Moreover, since spacing of the metal powders becomes large compared with a spherical thing, it goes out easily in a point of contact, and the standup of a PTC property presents a steep and big change in resistance. Moreover, compared with the case where the fibrous conductivity matter is mixed, dispersion in resistance becomes small. Moreover, thermosetting resin has incombustibility, bridge formation processing becomes unnecessary compared with the case where thermoplastics is used, and the effectiveness which was [ simplify / a production process ] excellent is acquired.

[0014] Moreover, a conductive filler can aim at the fall of initial resistance more by including a flake-like metal powder.

[0015] According to the organic positive thermistor according to claim 2, a conductive filler can improve the surface smoothness to switching temperature more by including a conductive whisker further.

[0016] According to the organic positive thermistor according to claim 3, the return property of resistance is improvable with the hardening adjuvant which consists of the alcohol or the amine of three or more organic functions of low molecular weight.

[0017] According to the organic positive thermistor according to claim 4, by annealing the mixture of thermosetting resin and a conductive filler at temperature higher than the curing temperature of thermosetting resin, initial resistance is stabilized, low resistance-ization becomes more possible, and a NTC phenomenon can be improved.

[0018]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained in full detail with reference to a drawing.

[0019] The organic positive thermistor of the 1st example of this invention mixes thermosetting resin, the metal powder, the flake-like metal powder and the conductive whisker which have the letter projection of a spike as a conductive filler, and a hardening adjuvant, and comes to anneal the mixture of thermosetting resin and a conductive filler at temperature higher than the curing temperature of said thermosetting resin.

[0020] 10 thru/or 155% of the weight ratio to the thermosetting resin of the metal powder which has said letter projection of a spike, and a flake-like metal powder is desirable, for example, when thermosetting resin is made into 100%.

[0021] Said thermosetting resin consists of base resin and a curing agent, and has an epoxy resin, polyimide, unsaturated polyester, silicon, polyurethane, phenol resin, etc. as base resin. Base resin can be suitably chosen according to the desired engine performance, an application, etc., and an epoxy resin (Ciba-Geigy CY205) is used for it by this example. Moreover, as a curing agent, (Ciba-Geigy HY974) is used by this example. The weight ratio of base resin (CY205) and a curing agent (HY974) was set to 100:23 by this example.

[0022] Said hardening adjuvant is for consisting of the alcohol or the amine of three or more organic functions of low molecular weight, and assisting hardening of thermosetting resin. As alcohol of three or more organic functions, they are a glycerol, 1.1.1-trimethylol propane ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ), and a sorbitol (there are  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ), pentaerythritol ( $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ), etc.). As an amine of three or more organic

functions, moreover, diethylenetriamine ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), dipropylenetriamine ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  and triethylenetetramine ( $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ) --) There is tetraethylenepentamine ( $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ) etc. A glycerol is used in this example. Moreover, the weight ratio of thermosetting resin and a glycerol was set to 100:5.

[0023] As a metal powder which has said letter projection of a spike, there is nickel powder and filament-like chain-like nickel PARUDA which has the letter projection of a spike. In this example, the mean particle diameter 2.2 thru/or 2.8 micrometers (it measures by the Fischer subsieve method) filament-like chain-like nickel PARUDA (Type255 by the parakeet company) from which effectiveness equivalent to nickel powder which has mean particle diameter 3 thru/or the 7-micrometer letter projection of a spike is acquired is used.

[0024] As a metal powder of the shape of said flake, a NOVAMET nickel flake (HCA by the parakeet company) is used by this example.

[0025] As said conductive whisker, DENTALL304 made from the Otsuka chemistry is used by this example.

[0026] Next, the 1 manufacture approach of the 1st example of the above-mentioned configuration is explained.

[0027] First, specified quantity weighing capacity of base resin, a curing agent, a glycerol, and the conductive whisker is carried out to sequence, and it puts in into a sample bottle with a capacity of 200ml, and mixes well by the spatula (for example, 15g [ of base resin ], 2.45g [ of curing agents ], and glycerol 0.92g, conductive whisker 0.97g). Specified quantity weighing capacity of the nickel powder (255) which has the letter projection of a spike in this sample bottle is carried out, and it mixes well by the spatula. Next, specified quantity weighing capacity of the flake-like nickel powder (CHA) is carried out into a sample bottle, and it mixes well by the spatula. Then, an agitator performs stirring for 15 minutes, putting in said sample bottle into BELL JAR and pulling with a vacuum pump (the number of stirring rotations: 180rpm (SPEED CONTROLLER graduation 4)). And a sample bottle is taken out, and it mixes well by the spatula again (in order to prevent the resin which cannot be stirred on the side face of a sample bottle coming out). Next, an agitator performs stirring for 45 minutes, putting in a sample bottle again into BELL JAR and pulling with a vacuum pump (the number of stirring rotations: 180rpm (SPEED CONTROLLER graduation 4)). It covers with 120x140mm of nickel \*\*\*\* on a stainless plate (what has carried out surface polish), and a 0.7mm spacer is put on the both ends of nickel foil. About 8g sample is put in the center of nickel foil, and nickel foil and a stainless plate are put on it. A sample is put in in the center of a heat press, temperature is set up, and it is pressure 30 kg/cm<sup>2</sup>. In addition, a heat press is turned on and it raises to the temperature set up from the room temperature (for example, if temperature is set as 200 degrees C, it will take about 53 minutes from a room temperature to 200 degrees C). after laying temperature attainment and its temperature -- predetermined time -- for example, it is made to harden for 15 minutes (the setting time changes with resin) A heat press is turned off, and the sample is put in into the heat press until it returns to a room temperature (it cools slowly). Thus, the thermistor of the 1st example is manufactured.

[0028] The organic positive thermistor of the 2nd example of this invention comes to mix base resin, a curing agent, the metal powder which has the letter projection of a spike as a conductive filler and a flake-like metal powder, and a hardening adjuvant like the 1st example except for a conductive whisker and annealing.

[0029] The organic positive thermistor of the 3rd example of this invention comes to mix base resin, a curing agent, the metal powder, the flake-like metal powder and the conductive whisker that have the letter projection of a spike as a conductive filler, and a hardening adjuvant like the 1st example except for annealing.

[0030] The organic positive thermistor of the 4th example of this invention comes to mix base resin, a curing agent, the metal powder that has the letter projection of a spike, and a hardening adjuvant like the 1st example except for flake-like a metal powder, a conductive whisker, and annealing.

[0031] Next, the effectiveness of each example of the above-mentioned configuration is explained also with reference to drawing 1 thru/or drawing 4 , and Table 1.

[0032]

[Table 1]

	第 2 の実施例	第 3 の実施例	第 4 の実施例	第 1 の実施例	比 較 例
図 面	図 2	図 3	図 4	図 1	図 8
主 剤	CY205	CY205	CY205	CY205	GY260
硬 化 剤	HY974	HY974	HY974	HY974	XNH1277B
グリセリン	5	5	5	5	0
スパイク状Ni粉	50	50	85	50	80
フレーク状Ni粉	35	35	0	35	0
ウィスカー	0	5	0	5	0
初期抵抗値 (Ω)	0.05	157	0.141	0.033	0.015
硬化条件	120℃ 3時間	120℃ 3時間	120℃ 3時間	200℃ 15分	120℃ 5時間
抵抗値変化 (桁)	9.6	5.6	9.6	6.4	9.1
平坦性 (桁)	2.7	2.0	5.3	1.0	1.0

[0033] Drawing 1 thru/or drawing 4 are graphs which show the resistance temperature characteristic of the 1st thru/or the 4th example, respectively. Table 1 shows the comparison of many properties of the 1st thru/or the 4th example, and the example of a comparison ( drawing 8 ) mentioned above. The value of nickel powder in Table 1 and a whisker shows the weight ratio at the time of setting a (base resin + curing agent + glycerol) to 100. Moreover, change of the digit from a room temperature to 120-degreeC shows surface smoothness.

[0034] So that according to the 1st example the 3rd example ( drawing 3 ) which is not performing annealing may be compared with the 1st example ( drawing 1 ) which performed annealing and it may be known When annealing is not being performed, those with 2.0 figure and a NTC phenomenon have arisen, and although the change in resistance was with 5.6 figure and initial resistance was 157ohms, surface smoothness When annealing is performed, surface smoothness became 1.0 figures, the NTC phenomenon was lost, initial resistance fell with 0.033 ohms, and the change in resistance has improved with 6.4 figures. Therefore, as shown in said drawing 7 , when it applies to an overcurrent-protection component, it turns out that it becomes square wave-like as the flowing current shows this component to drawing 5 , and function sufficient as an overcurrent-protection component can be demonstrated.

[0035] According to the 2nd example, initial resistance was able to aim at 0.05 ohms and a fall to 0.141 ohms so that the 4th example ( drawing 4 ) which does not contain flake-like nickel powder might be compared with the 2nd example ( drawing 2 ) containing flake-like nickel powder and it might be known.

[0036] According to the 3rd example, surface smoothness has improved from 2.7 figures to 2.0 figures so that the 2nd example ( drawing 2 ) and 3rd example ( drawing 3 ) which do not contain the conductive whisker may be compared and may be known.

[0037] According to the 4th example, that whose 0.7 figures were by going and return has improved the return property to 0.01 figures so that the example of a comparison ( drawing 8 ) which has not added the hardening adjuvant (glycerol) may be compared with the 4th example ( drawing 4 ) which added the hardening adjuvant (glycerol) and it may be known.

[0038] in addition, this invention is not limited to the above-mentioned example, but can carry out deformation implementation at versatility.

[0039]

[Effect of the Invention] According to invention according to claim 1 explained in full detail above, by the

above-mentioned configuration, manufacture can be easy, and can present a change in resistance steep [ the standup of a PTC property ], and big, and the possible organic positive thermistor of aiming at the fall of the initial resistance in a greenhouse more moreover can be offered.

[0040] According to invention according to claim 2, since the conductive whisker is further included as a conductive filler in addition to effectiveness according to claim 1, the surface smoothness to switching temperature is more improvable.

[0041] According to invention according to claim 3, in addition to effectiveness according to claim 1, the return property of resistance is improvable with the hardening adjuvant which consists of the alcohol or the amine of three or more organic functions of low molecular weight.

[0042] According to invention according to claim 4, since the mixture of thermosetting resin and a conductive filler is annealed at temperature higher than the curing temperature of thermosetting resin in addition to effectiveness according to claim 1, initial resistance is stabilized, low resistance-ization becomes more possible, and a NTC phenomenon can be improved.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

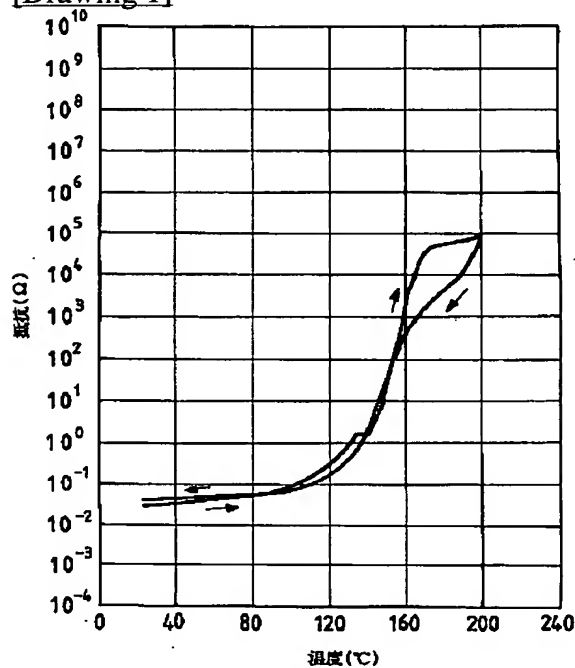
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

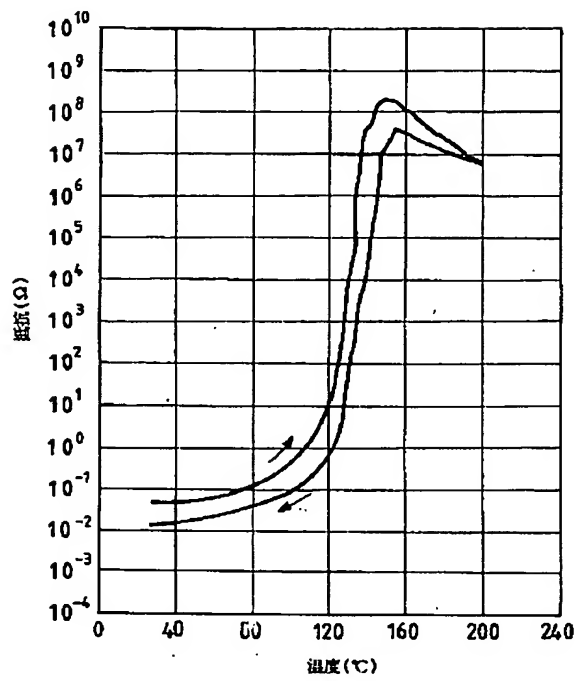
---

[Drawing 1]

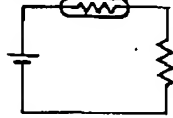


[Drawing 2]

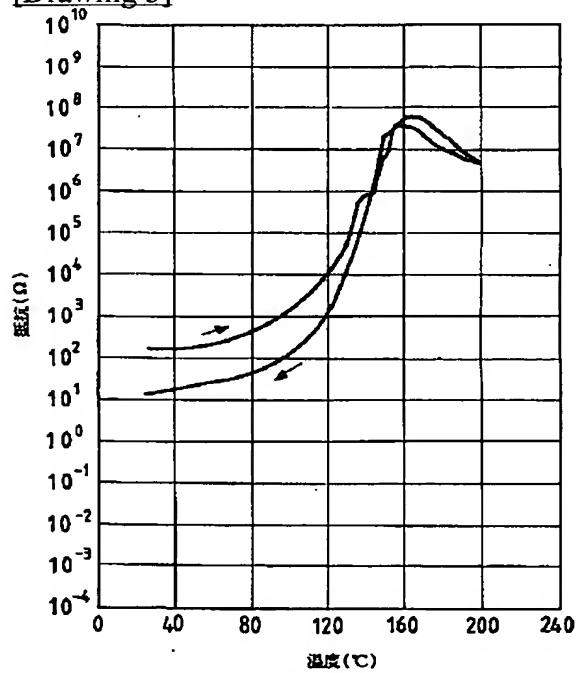




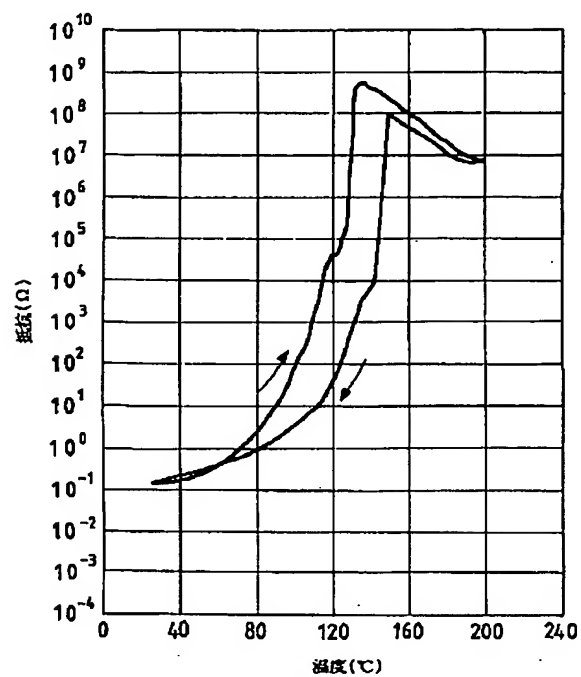
[Drawing 7]



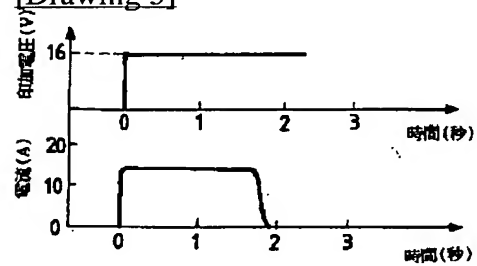
[Drawing 3]



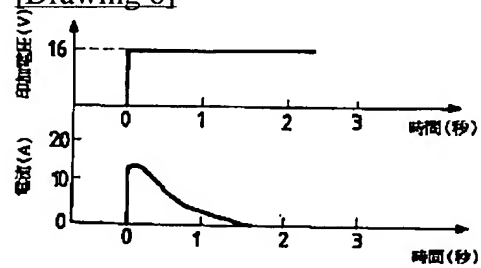
[Drawing 4]



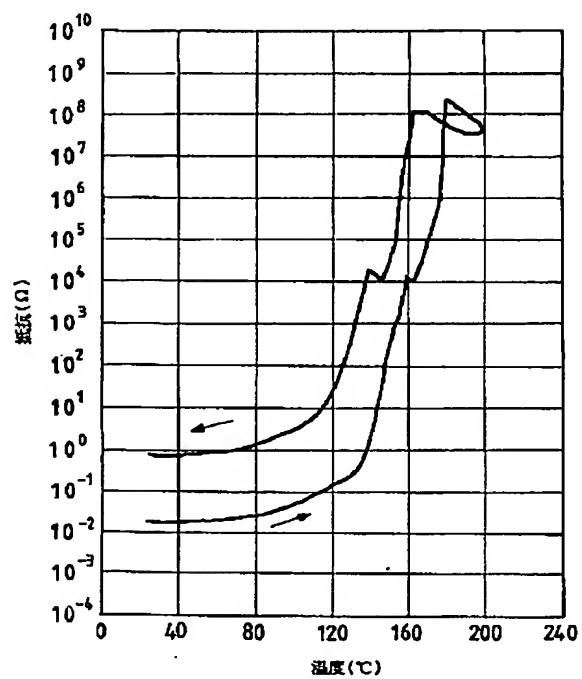
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 8]



---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-089802

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

(21)Application number : 04-238450

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 07.09.1992

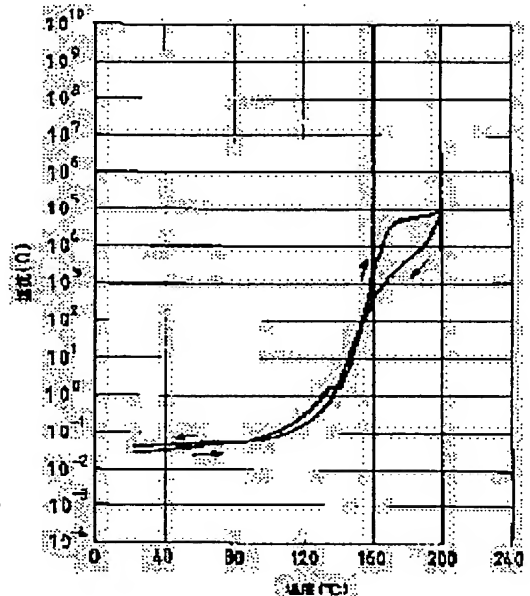
(72)Inventor : SHINKAI YASUKO  
NANBA NORIYOSHI  
SAKAI HIROSHI  
SUZUKI TAKERU

## (54) ORGANIC THERMISTOR OF POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an organic thermistor of positive temperature coefficient wherein manufacturing is easy, initial resistance value at a room temperature is small, rise of PTC characteristics is sharp, large change of resistance value is obtained, and improvement of various characteristics deterioration due to that conductive material is turned into metal powder having spiky protrusions is enabled.

**CONSTITUTION:** Thermosetting resin, metal powder having spiky protrusions, flaky metal powder, conductive whisker and auxiliary hardener are mixed. The obtained mixture is annealed at a temperature higher than the curing temperature of the thermosetting resin. By the effect of the metal powder having the spiky protrusions, initial resistance value at a room temperature is reduced, rise of PTC (positive temperature coefficient) characteristics is sharp, and large change of resistance value is obtained. By the effect of the flaky metal powder, initial resistance value is reduced. By the effect of the conductive whisker, flatness as far as a switching temperature is improved. By the effect of the auxiliary hardener, return characteristics of resistance value is improved. By the effect of annealing, the initial resistance value is stabilized, and resistance is lowered, so that NTC (negative temperature coefficient) phenomenon can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3219481

[Date of registration]

10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-89802

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 C 7/02

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-238450

(22)出願日 平成4年(1992)9月7日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 新海 靖子

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 南波 憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 坂井 洋志

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 三澤 正義

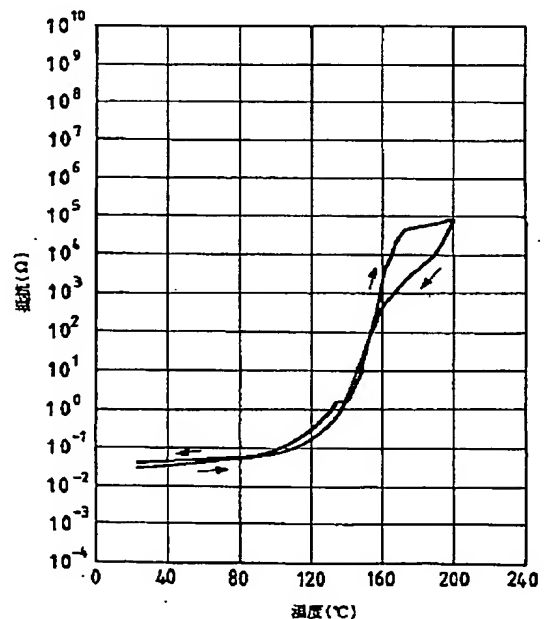
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機質正特性サーミスタ

(57)【要約】

【目的】 製造が容易で、室温での初期抵抗値が小さく、PTC特性の立ち上がりが急峻で大きな抵抗値変化を呈し、しかも導電性物質をスパイク状突起を有する金属粉としたことに起因する種々の特性劣化の改善を図ることの可能な有機質正特性サーミスタを提供する。

【構成】 本サーミスタは、熱硬化性樹脂、スパイク状突起を有する金属粉、フレーク状の金属粉、導電性ウィスカー及び硬化補助剤を混合し、その混合物を熱硬化性樹脂の硬化温度より高い温度でアニールしてなる。スパイク状突起を有する金属粉により、室温での初期抵抗値が小さく、PTC特性の立ち上がりが急峻で大きな抵抗値変化を呈し、フレーク状の金属粉により初期抵抗値の低下、導電性ウィスカーによりスイッチング温度までの平坦性の改善、硬化補助剤により抵抗値の戻り特性の改善が図れ、アニールにより初期抵抗値が安定し低抵抗化がより可能となりNTC現象を改善できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂と、導電性フィラーとを混合してなる有機質正特性サーミスタにおいて、前記導電性フィラーは、スパイク状突起を有する金属粉と、フレーク状の金属粉とを含むことを特徴とする有機質正特性サーミスタ。

【請求項2】 前記導電性フィラーは、導電性ウィスカーを更に含むことを特徴とする請求項1記載の有機質正特性サーミスタ。

【請求項3】 前記熱硬化性樹脂をエポキシ樹脂とし、低分子量の3官能以上のアルコール又はアミンからなる硬化補助剤を有することを特徴とする請求項1又は2記載の有機質正特性サーミスタ。

【請求項4】 前記熱硬化性樹脂と導電性フィラーとの混合物は、前記熱硬化性樹脂の硬化温度より高い温度でアニールしてなることを特徴とする請求項1、2又は3記載の有機質正特性サーミスタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機質正特性サーミスタに関し、より詳しくは、昇温時特定の温度領域で急激に抵抗値が増大する特性、すなわち、PTC (Positive Temperature Coefficient) 特性を有する有機質正特性サーミスタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、有機質正特性サーミスタとして、熱可塑性樹脂に、金属粉末やカーボンブラックを分散させたもの（例えば、米国特許第3591526号明細書等）や、熱硬化性樹脂に、繊維状導電物質を分散させたものが知られている（例えば、米国特許第4966729号明細書等）。

【0003】このような有機質正特性サーミスタは、例えば温度検出器又は自己制御型ヒーター等に適用し得る優れた抵抗温度特性が必要とされる。すなわち、PTC特性の立ち上がりが急峻で大きな抵抗値変化を呈し、室温での初期抵抗値が小さく、更にスイッチング温度までの平坦性があり、NTC現象がなく、良好な繰り返しの戻り特性が必要とされる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の有機質正特性サーミスタにおいては、熱可塑性樹脂の場合は、架橋処理や不燃化処理が必要となり、熱硬化性樹脂の場合は、分散された導電性物質が繊維状であるため、抵抗値のばらつきが大きく、また、初期抵抗値を下げるのが難しいという問題があった。また、熱硬化性樹脂に、従来からよく知られている導電性フィラーとしてカーボンブラックを分散させても、抵抗値の温度変化率は小さく、電流遮断機能がほとんど無いという問題があった。

【0005】一方、比較例として導電性物質をスパイク

状突起を有する金属粉とした場合には、PTC特性の立ち上がりが急峻で大きな抵抗値変化が得られるが、図8に示す如く、スイッチング温度までの平坦性がなく、またNTC (Negative Temperature Coefficient) 現象も生じ、更に繰り返しの戻り特性が悪化するという問題を生ずる。なお、図8は、導電性フィラーとしてスパイク状突起を有するNi粉のみを用いたものである。主剤（チバガイギー製のGY260）と硬化剤（チバガイギー製のXNH1277B）との重量比率は、100：80とした。また、樹脂とスパイク状突起を有するNi粉（インコ社製Type255）との重量比率は100：80、硬化温度条件は120℃、5時間とした。

【0006】このため、図8に示す特性を有する有機質正特性サーミスタを図7に示すように過電流保護素子に適用した場合には、この素子を流れる電流が図6に示すように矩形波状にならず、波尾がだれる傾向を示すため、過電流保護素子としては十分な機能を発揮し得ない。

【0007】そこで、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、製造が容易で、室温での初期抵抗値が小さく、PTC特性の立ち上がりが急峻で大きな抵抗値変化を呈し、しかも導電性物質をスパイク状突起を有する金属粉としたことに起因する種々の特性劣化の改善を図ることの可能な有機質正特性サーミスタを提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために請求項1記載の有機質正特性サーミスタは、熱硬化性樹脂と、導電性フィラーとを混合してなる有機質正特性サーミスタにおいて、前記導電性フィラーは、スパイク状突起を有する金属粉と、フレーク状の金属粉とを含むことを特徴とするものである。

【0009】また、請求項2記載の有機質正特性サーミスタは、前記導電性フィラーは、導電性ウィスカーを更に含むことを特徴とするものである。

【0010】また、請求項3記載の有機質正特性サーミスタは、前記熱硬化性樹脂をエポキシ樹脂とし、低分子量の3官能以上のアルコール又はアミンからなる硬化補助剤を有することを特徴とするものである。

【0011】また、請求項4記載の有機質正特性サーミスタは、前記熱硬化性樹脂と導電性フィラーとの混合物は、前記熱硬化性樹脂の硬化温度より高い温度でアニールしてなることを特徴とするものである。

## 【0012】

【作用】上記構成の有機質正特性サーミスタの作用を説明する。

【0013】請求項1記載の有機質正特性サーミスタによれば、スパイク状突起を有する金属粉同士で、真球状の金属粉を混合した場合に比べ、トンネル電流が流れやすくなり、導電性が良好となって、室温での初期抵抗値

が小さくなる。また、その金属粉同士の間隔が、球状のものに比べて大きくなるので、接触点で容易に切れてP T C特性の立ち上がりが急峻で大きな抵抗値変化を呈する。また、繊維状導電性物質を混合した場合に比べ、抵抗値のばらつきが小さくなる。また、熱硬化性樹脂は、不燃性があり、熱可塑性樹脂を用いた場合に比べ、架橋処理が不要となり、製造工程を簡略化できる等の優れた効果が得られる。

【0014】また、導電性フィラーは、フレーク状の金属粉を含むことにより、初期抵抗値の低下がより図れる。

【0015】請求項2記載の有機質正特性サーミスタによれば、導電性フィラーは、更に導電性ウィスカーを含むことにより、スイッチング温度までの平坦性をより改善できる。

【0016】請求項3記載の有機質正特性サーミスタによれば、低分子量の3官能以上のアルコール又はアミンからなる硬化補助剤により抵抗値の戻り特性を改善できる。

【0017】請求項4記載の有機質正特性サーミスタによれば、熱硬化性樹脂と導電性フィラーとの混合物を、熱硬化性樹脂の硬化温度より高い温度でアニールすることにより、初期抵抗値が安定し、低抵抗化がより可能となり、NTC現象を改善できる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳述する。

【0019】本発明の第1の実施例の有機質正特性サーミスタは、熱硬化性樹脂と、導電性フィラーとしてのスパイク状突起を有する金属粉、フレーク状の金属粉及び導電性ウィスカーと、硬化補助剤とを混合し、熱硬化性樹脂と導電性フィラーとの混合物を前記熱硬化性樹脂の硬化温度より高い温度でアニールしてなるものである。

【0020】前記スパイク状突起を有する金属粉及びフレーク状の金属粉の熱硬化性樹脂に対する重量比は、熱硬化性樹脂を100%とすると、例えば10乃至155%が好ましい。

【0021】前記熱硬化性樹脂は、主剤と硬化剤とからなり、主剤としては、エポキシ樹脂、ポリイミド、不飽和ポリエステル、シリコン、ポリウレタン及びフェノール樹脂等がある。主剤は、所望の性能、用途等に応じて適宜選択することができ、本実施例では、エポキシ樹脂（チバガイギー製のCY205）を用いる。また、硬化剤としては、本実施例では、（チバガイギー製のHY974）を用いる。主剤（CY205）と硬化剤（HY974）との重量比率は、本実施例では100：23とした。

【0022】前記硬化補助剤は、低分子量の3官能以上のアルコール又はアミンからなり、熱硬化性樹脂の硬化を補助するためのものである。3官能以上のアルコール

としては、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン（ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ）、ソルビトール（ $\text{HOCH}_2 - (\text{CHOH})_4 - \text{CH}_2\text{OH}$ ）、ペンタエリスリトール（ $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ）等がある。また、3官能以上のアミンとしては、ジエチレントリアミン（ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）、ジプロピレントリアミン（ $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ）、トリエチレンテトラミン（ $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ）、テトラエチレンペンタミン（ $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ）等がある。本実施例では、グリセリンを用いる。また、熱硬化性樹脂とグリセリンとの重量比率は、100：5とした。

【0023】前記スパイク状突起を有する金属粉としては、スパイク状突起を有するNiパウダー、フィラメント状鎖状Niパウダー等がある。本実施例では、平均粒径3乃至7 $\mu\text{m}$ のスパイク状突起を有するNiパウダーと同等の効果が得られる平均粒径2.2乃至2.8 $\mu\text{m}$ （フィッシャー・サブシーブ法で測定）のフィラメント状鎖状Niパウダー（インコ社製Type255）を用いる。

【0024】前記フレーク状の金属粉としては、本実施例ではNOVAMETニッケルフレーク（インコ社製HCA）を用いる。

【0025】前記導電性ウィスカーとしては、本実施例では大塚化学製DENTAL304を用いる。

【0026】次に、上記構成の第1の実施例の一製造方法を説明する。

【0027】まず、主剤、硬化剤、グリセリン及び導電性ウィスカーを順番に所定量秤量して容量200mlの試料ビンの中に入れ、スパチュラで良く混合する（例えば主剤15g、硬化剤2.45g、グリセリン0.92g、導電性ウィスカー0.97g）。この試料ビンの中にスパイク状突起を有するNi粉（255）を所定量秤量し、スパチュラで良く混合する。次に、試料ビンの中にフレーク状のNi粉（CHA）を所定量秤量し、スパチュラで良く混合する。続いて、BELL JARの中に前記試料ビンを入れ、真空ポンプでひきながら攪拌機で15分間攪拌を行う（攪拌回転数：180rpm（SPEED CONTROLLER 目盛4））。そして、試料ビンを取り出し、再度スパチュラで良く混合する（試料ビンの側面に攪拌しきれない樹脂がでて来るのを防ぐため）。次に、BELL JARの中に再度試料ビンを入れ、真空ポンプでひきながら攪拌機で45分間攪拌を行う（攪拌回転数：180rpm（SPEED CONTROLLER 目盛4））。ステンレス板（表面研磨してあるもの）の上にNi箔約120×140mmを敷き、Ni箔の両端に0.7mmのスペーサーを乗せる。Ni箔の中央に約8gのサンプルを乗せ、その上にNi箔、ステンレス板を乗せる。サンプルを熱プレスの中央に入れ温度を設定し、圧力30Kg



／ $\text{cm}^2$ を加え、熱プレス電源を入れ、室温から設定した温度まで上げる（例えば、 $200^\circ\text{C}$ に温度を設定すると、室温から $200^\circ\text{C}$ まで約53分かかる）。設定温度到達後、その温度にて所定時間例えば15分間硬化させる（樹脂により硬化時間が異なる）。熱プレス電源を切り、室温に戻るまでサンプルを熱プレスの中に入れておく（徐冷を行う）。このようにして第1の実施例のサーミスタが製造される。

【0028】本発明の第2の実施例の有機質正特性サーミスタは、導電性ウイスキー及びアニールを除いて第1の実施例と同様に、主剤と、硬化剤と、導電性フィラーとしてのスパイク状突起を有する金属粉及びフレーク状の金属粉と、硬化補助剤とを混合してなるものである。

【0029】本発明の第3の実施例の有機質正特性サー

ミスタは、アニールを除いて第1の実施例と同様に、主剤と、硬化剤と、導電性フィラーとしてのスパイク状突起を有する金属粉、フレーク状の金属粉及び導電性ウイスキーと、硬化補助剤とを混合してなるものである。

【0030】本発明の第4の実施例の有機質正特性サーミスタは、フレーク状の金属粉、導電性ウイスキー及びアニールを除いて第1の実施例と同様に、主剤と、硬化剤と、スパイク状突起を有する金属粉と、硬化補助剤とを混合してなるものである。

【0031】次に、上記構成の各実施例の効果を図1乃至図4及び表1をも参照して説明する。

【0032】

【表1】

	第2の実施例	第3の実施例	第4の実施例	第1の実施例	比較例
図面	図2	図3	図4	図1	図8
主 剤	CY205	CY205	CY205	CY205	GY260
硬 化 剤	HY974	HY974	HY974	HY974	XNH1277B
グリセリン	5	5	5	5	0
スパイク状Ni粉	50	50	85	50	80
フレーク状Ni粉	35	35	0	35	0
ウイスキー	0	5	0	5	0
初期抵抗値( $\Omega$ )	0.05	157	0.141	0.033	0.015
硬化条件	$120^\circ\text{C}$ 3時間	$120^\circ\text{C}$ 3時間	$120^\circ\text{C}$ 3時間	$200^\circ\text{C}$ 15分	$120^\circ\text{C}$ 5時間
抵抗値変化(桁)	9.6	5.6	9.6	6.4	9.1
平坦性(桁)	2.7	2.0	5.3	1.0	1.0

【0033】図1乃至図4はそれぞれ第1乃至第4の実施例の抵抗温度特性を示すグラフである。表1は第1乃至第4の実施例と前述した比較例（図8）との諸特性の比較を示すものである。表1中Ni粉、ウイスキーの値は、（主剤＋硬化剤＋グリセリン）を100とした場合の重量比率を示している。また、平坦性は、室温から $120^\circ\text{C}$ までの桁の変化で示している。

【0034】第1の実施例によれば、アニールを行っていない第3の実施例（図3）とアニールを行った第1の実施例（図1）とを比較して分かるように、アニールを行っていない場合は平坦性が2.0桁あり、NTC現象が生じており、抵抗値変化は5.6桁あり、初期抵抗値は157 $\Omega$ であったが、アニールを行った場合は、平坦性は1.0桁となり、NTC現象がなくなり、初期抵抗

値は0.033 $\Omega$ と低下し、抵抗値変化は6.4桁と改善できた。従って、前記図7に示すように過電流保護素子に適用した場合には、この素子を流れる電流が図5に示すように矩形波状になり、過電流保護素子としては十分な機能を発揮し得ることが分かる。

【0035】第2の実施例によれば、フレーク状Ni粉を含んでいない第4の実施例（図4）とフレーク状Ni粉を含む第2の実施例（図2）とを比較して分かるように、初期抵抗値が0.141 $\Omega$ に対して0.05 $\Omega$ と低下が図れた。

【0036】第3の実施例によれば、導電性ウイスキーを含んでいない第2の実施例（図2）と第3の実施例（図3）とを比較して分かるように、平坦性が2.7桁から2.0桁に改善できた。

【0037】第4の実施例によれば、硬化補助剤（グリセリン）を添加していない比較例（図8）と硬化補助剤（グリセリン）を添加した第4の実施例（図4）とを比較して分かるように、行きと戻りで0.7桁あったものが0.01桁に戻り特性が改善できた。

【0038】なお、本発明は、上記実施例に限定されず、種々に変形実施できる。

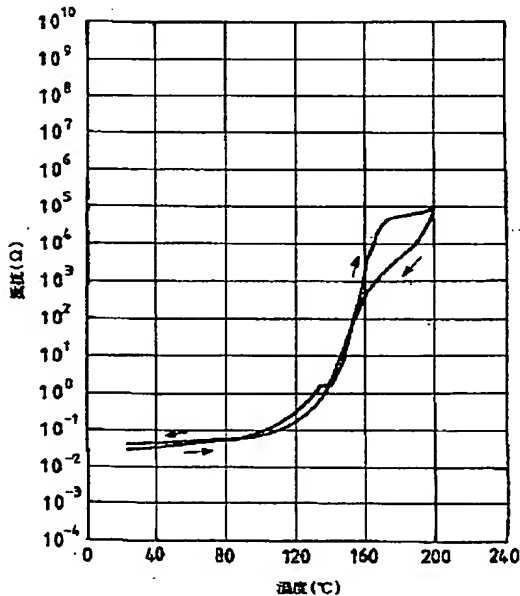
【0039】

【発明の効果】以上詳述した請求項1記載の発明によれば、上記構成により、製造が容易で、PTC特性の立ち上がり急峻で大きな抵抗値変化を呈し、しかも温室での初期抵抗値の低下をより図ることの可能な有機質正特性サーミスタを提供することができる。

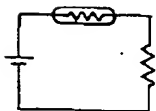
【0040】請求項2記載の発明によれば、請求項1記載の効果に加え、導電性フィラーとして更に導電性ウイスカーを含んでいるので、スイッチング温度までの平坦性をより改善できる。

【0041】請求項3記載の発明によれば、請求項1記載の効果に加え、低分子量の3官能以上のアルコール又はアミンからなる硬化補助剤により、抵抗値の戻り特性を改善できる。

【図1】



【図7】



【0042】請求項4記載の発明によれば、請求項1記載の効果に加え、熱硬化性樹脂と導電性フィラーとの混合物を、熱硬化性樹脂の硬化温度より高い温度でアニールしているので、初期抵抗値が安定し、低抵抗化がより可能となり、NTC現象を改善できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機質正特性サーミスタの第1の実施例の抵抗温度特性を示すグラフである。

【図2】本発明の有機質正特性サーミスタの第2の実施例の抵抗温度特性を示すグラフである。

【図3】本発明の有機質正特性サーミスタの第3の実施例の抵抗温度特性を示すグラフである。

【図4】本発明の有機質正特性サーミスタの第4の実施例の抵抗温度特性を示すグラフである。

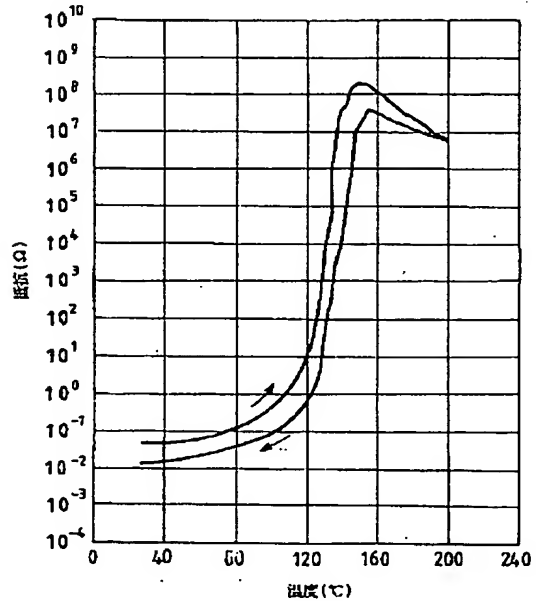
【図5】第1の実施例を過電流保護素子に適用した場合の電流特性図である。

【図6】比較例を過電流保護素子に適用した場合の電流特性図である。

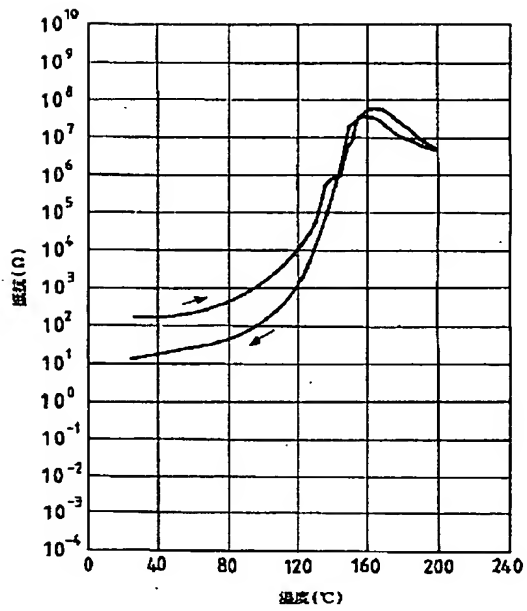
【図7】有機質正特性サーミスタの過電流保護素子への適用例を示す回路図である。

【図8】比較例の抵抗温度特性を示すグラフである。

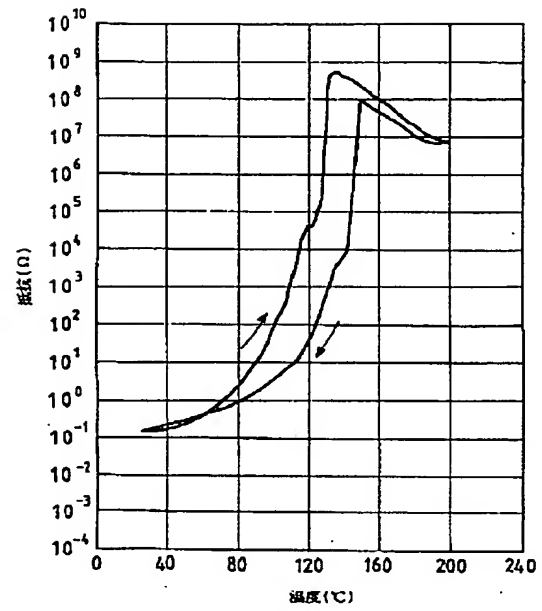
【図2】



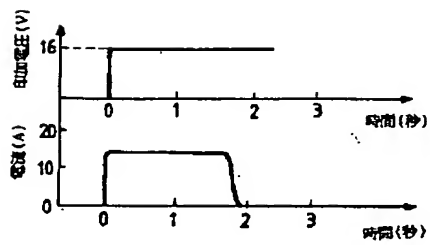
【図3】



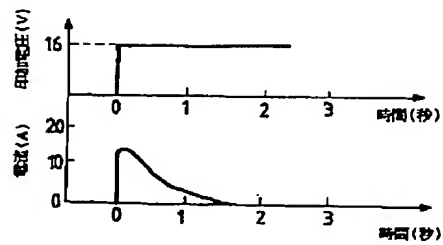
【図4】



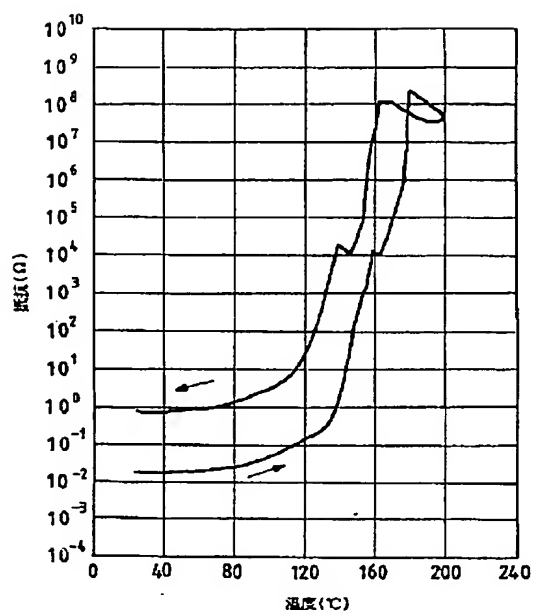
【図5】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 長

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内